

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

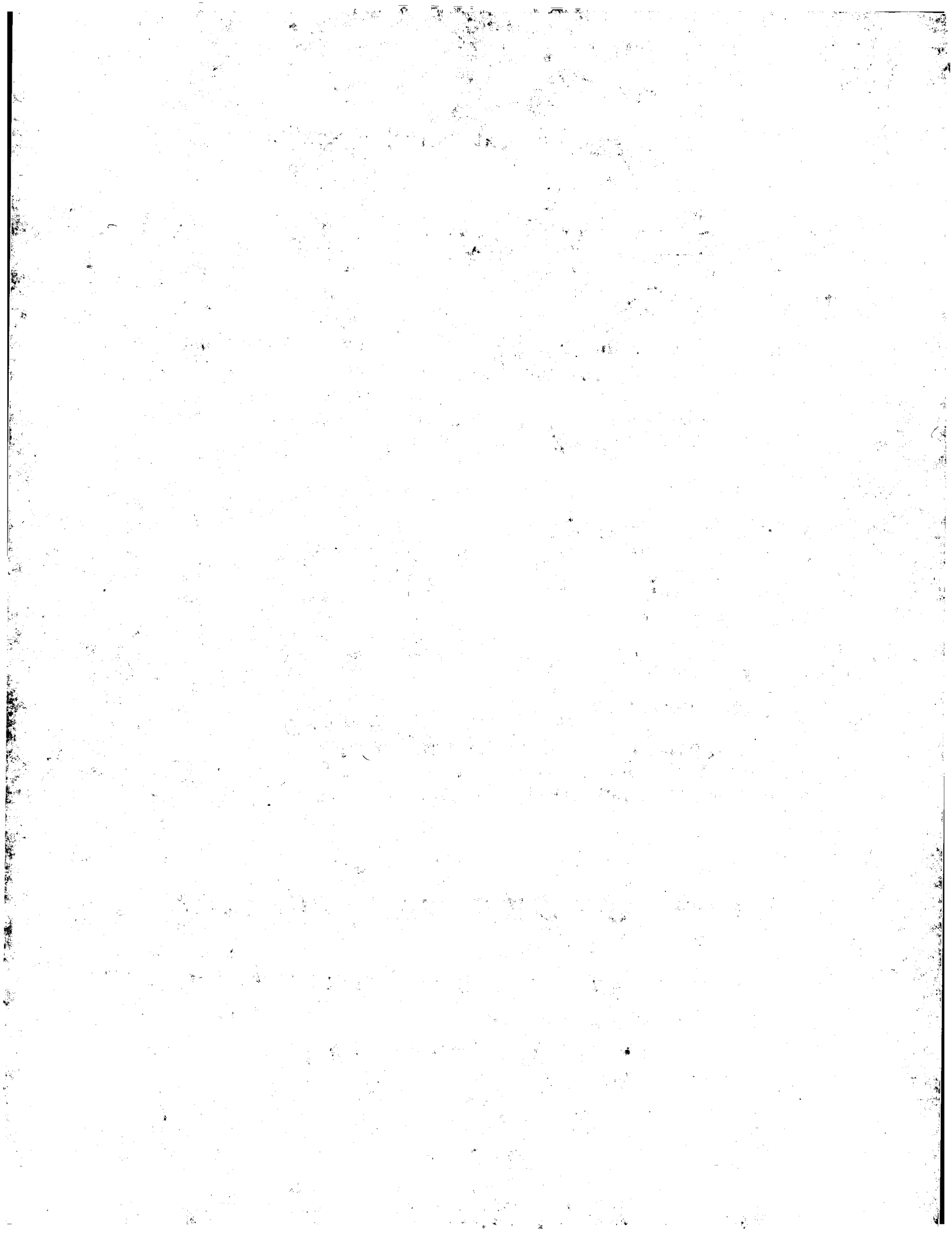
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Protective layer, useful for protecting complementary metal oxide semiconductor circuits during wet alkali etching of micromechanical silicon elements, comprises a plasma deposited carbon-containing layer or plasma treated photoresist layer

Patent Number: DE19844418
Publication date: 2000-04-06
Inventor(s): RANGELOW IVAJLO W (DE); LEUSCHNER RAINER (DE)
Applicant(s): SIEMENS AG (DE); UNIV GESAMTHOCHSCHULE KASSEL (DE)
Requested Patent: ☐ DE19844418
Application Number: DE19981044418 19980928
Priority Number(s): DE19981044418 19980928
IPC Classification: H01L21/312; H01L21/308; H01L49/00; H01L21/8238
EC Classification: H01L21/8238, B81C1/00K4, H01L21/312F, H01L21/314C
Equivalents:

Abstract

A (complementary metal oxide semiconductor) CMOS compatible protective layer, obtained by plasma deposition of a carbon-containing layer or by plasma treatment of a photoresist layer, is new. An Independent claim is also included for production of the above protective layer by (i) treating a photoresist layer with a halocarbon-containing plasma; (ii) depositing a hydrogen-containing amorphous carbon layer from a halocarbon plasma; or (iii) sputter depositing an amorphous carbon, hydrogen-containing amorphous carbon or nitrogen-containing amorphous carbon layer. Preferred Features: The protective layer is 100-2000 nm thick. The photoresist treatment plasma contains a sulfur halide and the deposition plasma contains up to 50 vol.% halocarbon, especially a fluorocarbon.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



① **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 44 418 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
H 01 L 21/312
H 01 L 21/308
H 01 L 49/00
H 01 L 21/8238

⑳ Aktenzeichen: 198 44 418.4
㉔ Anmeldetag: 28. 9. 1998
㉕ Offenlegungstag: 6. 4. 2000

DE 198 44 418 A 1

㉑ **Anmelder:**
Siemens AG, 80333 München, DE; Universität
Gesamthochschule Kassel, 34121 Kassel, DE

㉒ **Vertreter:**
Zedlitz, P., Dipl.-Inf.Univ., Pat.-Anw., 80331
München

㉓ **Erfinder:**
Leuschner, Rainer, Dr., 91091 Großenseebach, DE;
Rangelow, Ivajlo W., Dr., 34225 Baunatal, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

US 51 85 293
US 41 87 331
JP 60-2 16 304 A

OBREJA, P. et.al.: Silicon elastomer as a protec-
tive layer... In: Sensors and Actuators 74 (1999),
Vol. 74, No. 1-3, 20.4.99, pp. 24-26;

SARRO, P.M. et.al.: Lowstress PECVD SiC thin
films for... In: Sensors and Actuators A 67
(1998), pp. 175-80;

MATSUMOTO, Y. et.al.: Fluorocarbon film for pro-
tection from alkaline etchant... In: Transducers
97. 1997 Int. Conf. on Solid-State Sensors and
Actuators, IEEE 1997, Vol. 1, pp. 695-8. In:
Datenbank STN, file INSPEC, AN 97:5760036;
RANGELOW, I.W. et.al.: Fabrication of piezoresis-
tive glued AFM cantilever... In: Proceedings
of the SPIE, 1996, Vol. 2879, pp. 56-64;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Schutzschicht für die Mikrostrukturtechnik und deren Herstellung**

⑤⑦ Eine Schutzschicht für die Mikrostrukturtechnik, die
CMOS kompatibel ist und eine hohe Stabilität gegenüber
alkalischen Ätzlösungen aufweist, kann durch Plasmaab-
scheidung einer kohlenstoffhaltigen Schicht auf einem Si-
liziump-Substrat oder durch Plasmabehandlung einer auf
ein Silizium-Substrat aufgetragenen Photoresistschicht
erhalten werden.

DE 198 44 418 A 1

Die Erfindung betrifft eine CMOS-kompatible Schutzschicht für die Mikrostrukturtechnik sowie Verfahren zur Herstellung einer derartigen Schutzschicht.

Bei der Integration der CMOS-Technologie (CMOS Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) in die konventionelle Mikromechanik ergibt sich das Problem, daß beim Naßätzen von mikromechanischen Silizium-Elementen eine bereits zuvor hergestellte CMOS-Schaltung durch das alkalische Ätzmedium beschädigt werden kann. In der Mikromechanik werden nämlich strukturierte Siliziumnitrid-Schutzschichten verwendet, um diejenigen Bereiche abzudecken, die nicht geätzt werden sollen. Soll eine derartige Schutzschicht allerdings nach der Naßätzung wieder entfernt werden, dann wäre eine Schutzschicht von Vorteil, welche gegenüber Siliziumnitrid selektiv ätzbar ist. Siliziumnitrid dient nämlich häufig als Abdeckschicht von CMOS-Schaltungen und diese Schicht würde dann ebenfalls entfernt werden.

Um solche Probleme zu vermeiden, und auch aus Verfahrensgründen, werden die Wafer meistens von der Rückseite her geätzt; die Wafer-Vorderseite wird dabei durch eine spezielle aufwendige Vorrichtung vor dem Ätzmedium geschützt. Dies bedeutet aber, daß nur ein Single-Wafer-Prozeß möglich ist. Eine in einfacher Weise wieder zu entfernende Abdeckschicht würde dagegen die CMOS-Schaltung schützen und einen kostengünstigeren Batch-Prozeß ermöglichen.

Es ist bekannt, daß Siliziumcarbid-Schichten bzw. Silizium-Schichten mit implantiertem Kohlenstoff gegen alkalische Ätzlösungen stabil sind (siehe: "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research", Vol. B79 (1993), Seiten 668 bis 671, und "Journal of the Electrochemical Society", Vol. 138 (1991), No. 5, Seiten L3 und L4). Allerdings lassen sich derartige Schichten gegenüber Siliziumnitrid nicht selektiv entfernen.

Organische Materialien, wie Polyethylen, sind prinzipiell gegen alkalische Ätzlösungen stabil. Bei sehr dünnen Filmen kann aber die Ätzlösung durch die Schicht diffundieren, weil derartige Polymere nicht wirklich dicht sind, außer im hochvernetzten Zustand. In diesem Fall besteht das Problem dann aber darin, hochvernetzte Polymerfilme auf ein Substrat aufzubringen; hochvernetzte Polymere sind nämlich unlöslich. Sollen die Polymere erst auf dem Substrat vernetzt werden, dann setzt dies funktionelle Gruppen voraus. Schichten aus derartigen Polymeren sind aber nicht ausreichend alkalibeständig. So können beispielsweise durch Tempern von entsprechenden Polymer-Vorstufen, die in üblichen Lösemitteln löslich sind und deshalb beispielsweise durch Spin-coating in dünnen Filmen auf das Substrat aufgebracht werden können, vollständig unlösliche Polybenzoxazol- und Polyimidfirme hergestellt werden. Derartige Schichten sind aber in heißen konzentrierten alkalischen Silizium-Ätzlösungen nicht beständig.

Aufgabe der Erfindung ist es, CMOS-stabile Schutzschichten für die Mikrostrukturtechnik bereitzustellen, die eine sehr hohe Stabilität gegenüber alkalischen Ätzlösungen aufweisen, insbesondere gegenüber heißen Alkalilösungen, wie Kalilauge (KOH), Natronlauge (NaOH) und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH).

Dies wird erfindungsgemäß durch Schutzschichten erreicht, die durch Plasmaabscheidung einer kohlenstoffhaltigen Schicht oder durch Plasmabehandlung einer Photoresistschicht erhalten werden können.

Die Schutzschichten nach der Erfindung, die vorzugsweise eine Schichtdicke von 100 bis 2000 nm aufweisen, sind durch die Plasmaabscheidung bzw. durch die Plasmabehandlung (Plasmamodifizierung) so verdichtet, daß sie auch in heißen konzentrierten alkalischen Silizium-Ätzlösungen beständig sind. Die hochvernetzten Schichten haben – zumindest an der Oberfläche – keine durch Hydroxylionen angreifbare Partialstrukturen, vielmehr weisen sie an der Oberfläche nur C-C-, C-F-, C-Cl- oder C-H-Bindungen auf.

Die Herstellung der Schutzschichten nach der Erfindung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Eine Möglichkeit besteht darin, eine Photoresistschicht mit einem Halogenkohlenwasserstoff-haltigen Plasma zu behandeln, d. h. zu modifizieren. Die Photoresistschicht befindet sich dabei auf einem Substrat, und zwar auf einem Silizium-Substrat, das CMOS-Schaltungen aufweist. Photoresists sind lichtempfindliche, filmbildende Materialien (Photolacke), deren Löslichkeitsverhalten sich durch Belichtung oder Bestrahlung ändert. Zur Herstellung der Schutzschichten können sowohl positiv als auch negativ arbeitende Photoresists verwendet werden. Vorzugsweise werden Photoresists auf Novolak-Basis eingesetzt. Weitere geeignete Resists sind solche auf der Basis von Phenolharzen, Polyvinylphenol und dessen Derivaten sowie von Copolymeren mit Vinylphenol.

Als Halogenkohlenwasserstoffe können Verbindungen wie Trifluormethan (CHF_3), Chlortrifluormethan (CClF_3), Dichlordifluormethan (CCl_2F_2), 1,2-Dichlortetrafluorethan ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4 = \text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$), 1,1,1-Trichlortrifluorethan ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 = \text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_3$), 1,1,2-Trichlortrifluorethan ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3 = \text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$) und Chlortrifluorethan ($\text{C}_2\text{ClF}_3 = \text{ClFC} = \text{CF}_2$) oder Gemische derartiger Verbindungen eingesetzt werden; geeignet sind aber auch viele andere Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW). Das Plasma kann ferner auch Schwefelhalogenide enthalten, insbesondere Schwefelhexafluorid (SF_6).

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Schutzschichten besteht darin, aus einem Kohlenwasserstoff-Plasma auf einem Substrat eine Schicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C : H) abzuscheiden; das Substrat ist dabei ein Silizium-Substrat, das CMOS-Schaltungen aufweist. Als Kohlenwasserstoff kann beispielsweise Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Ethen (C_2H_4), Ethin (C_2H_2), Hexan (C_6H_{14}), Cyclohexan (C_6H_{12}) und Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$) oder ein Gemisch derartiger Verbindungen dienen. Das Plasma kann ferner einen Halogenkohlenwasserstoff, wie Trichlortrifluorethan ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$), enthalten, insbesondere einen Fluorkohlenwasserstoff, wie Trifluormethan (CHF_3), Tetrafluormethan (CF_4), Hexafluorpropen ($\text{C}_3\text{F}_6 = \text{CF}_2 = \text{CF}-\text{CF}_3$) und Octafluorocyclobutan (C_4F_8). Der Anteil des Halogenkohlenwasserstoffs im Plasma beträgt dabei bis zu 50 Vol.-%, vorzugsweise bis zu 30 Vol.-%. Auf diese Weise werden a-C : H(F)-Schichten gebildet, d. h. Schichten aus amorphem Kohlenstoff, die sowohl Wasserstoff als auch Fluor enthalten.

Ferner ist es möglich, ein Substrat, d. h. ein CMOS-Schaltungen aufweisendes Silizium-Substrat, mit einer Sputter-Schicht aus amorphem Kohlenstoff (a-C), amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C : H) oder amorphem stickstoffhaltigem Kohlenstoff (a-C : N) zu beschichten. Dies erfolgt mittels eines Kohlenstoff-Targets in einem Plasma, insbesondere aus Argon, dem – bis zu 20 Vol.-% – Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff, wie Methan, oder Halogenkohlenwasserstoff, wie Trifluormethan (Bildung von a-C : H(F)-Schichten), bzw. Stickstoff zugesetzt sein kann.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

Beispiel 1

Behandlung eines Photoresists mit einem Plasma ("Modifizierung")

Ein CMOS-Schaltungen aufweisendes Silizium-Substrat wird mit einem kommerziellen positiven Photoresist, beispielsweise auf Novolakbasis, beschichtet. Die für das Naßätzen mit einer Alkalilösung vorgesehenen Bereiche werden mittels Photolithographie definiert, d. h. der Resist wird über eine Maske belichtet und dann entwickelt, wobei die zu schützenden CMOS-Schaltungen abgedeckt bleiben. Danach werden die verbliebenen Resiststrukturen mit einem $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{CHF}_3$ - oder $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3/\text{SF}_6$ -Plasma behandelt. Durch das reaktive Ionenätzen (RIE = Reactive Ion Etching) wird die Oberfläche des Resists in eine Polytetrafluorethylen-artige Schicht umgewandelt (siehe Tabelle 1). Dieses Schichtmaterial weist eine sehr hohe Alkalibeständigkeit auf, so daß im folgenden Naßätzschritt (20% KOH, 60°C, 60 min) alle Bereiche, die durch den modifizierten Resist abgedeckt wurden, geschützt sind. Nach der Naßätzung kann der modifizierte Resist in einem Sauerstoffplasma (Verascher) problemlos entfernt werden, ohne daß Metall-, Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-Schichten der CMOS-Schaltungen angegriffen werden.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Photoresist-Oberfläche vor bzw. nach dem reaktiven Ionenätzen in einem $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3/\text{SF}_6$ -Plasma

	CH_3	$(\text{CH}_2)_n$	$(\text{CF}_x\text{H}_y)_n$	O	Cl
Vor RIE	5	95	-	0	-
Nach RIE	0	45	45	7	3

Mittels XPS-Untersuchungen (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) wurde festgestellt, daß die C-H-Gruppen des Resists durch die Plasmabehandlung in Polytetrafluorethylen-artige C-F-Verbindungen umgewandelt werden.

In einer Reihe von Versuchen wurde die Alkalibeständigkeit des modifizierten Resists in Ätzlösungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Nach 12 h	Nach 24 h	Nach 48 h	Nach 96 h	Resultat
KOH 30 % 50°C	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein Angriff	keine Unterätzung
KOH 30 % 60°C	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein direkter Angriff auf geschützte Bereiche	nach 96 h leichte Unterätzung
KOH 30 % 90°C	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein Angriff auf geschützte Bereiche	kein direkter Angriff auf geschützte Bereiche	Angriff auf geschützte Bereiche, Defekte durch Pin-holes	nach 48 h leichte Unterätzung, Defekte durch Pin-holes

Beispiel 2

Abscheidung einer a-C : H- bzw. a-C : H(F)-Schicht aus einem Plasma

Ein CMOS-Schaltungen aufweisendes Silizium-Substrat wird ganzflächig mit einer ca. 300 nm dicken a-C : H- oder

a-C : H(F)-Schicht versehen. Dies erfolgt mit einem Kohlenwasserstoff-Plasma aus Methan oder Ethan, dem – mit einem Anteil bis zu 30 Vol.-% – ein Fluorkohlenwasserstoff, wie Trifluormethan oder Octafluorcyclobutan, zugesetzt sein kann. Dazu wird eine Plasma-CVD-Anlage (4 Zoll-Reaktor, Flächenverhältnis Anode: Kathode = 2 : 1) verwendet, wobei zuerst mit einem Argonplasma (10 sccm, 0,2 mbar, 100 W RF-Leistung, 120 s) gereinigt und dann die a-C : H- bzw. a-C : H(F)-Schicht aus dem Kohlenwasserstoff- bzw. Kohlenwasserstoff/Fluorkohlenwasserstoff-Plasma (ca. 75 sccm, 0,2 bis 0,4 mbar, 200 bis 50 W RF-Leistung, ca. 150 s) abgeschieden wird. Zu Beginn der Abscheidung wird eine höhere Leistung eingestellt, um eine gute Haftung der Schicht zu erzielen. Nach ca. 30 bis 60 s wird die Leistung gedrosselt und der Druck erhöht, um den Eigenstreß der Schicht zu minimieren. Nachfolgend wird das beschichtete Substrat mit einem kommerziellen positiven Photoresist, beispielsweise auf Novolakbasis, belackt; die Resistdicke sollte dabei mindestens das 4fache der a-C : H- bzw. a-C : H(F)-Schichtdicke betragen. Die für das Naßätzen mit einer Alkalilösung vorgesehenen Bereiche werden mittels Photolithographie definiert, d. h. der Resist wird über eine Maske belichtet und dann entwickelt, wobei die zu schützenden CMOS-Schaltungen abgedeckt bleiben. Danach erfolgt eine Strukturübertragung der verbliebenen Resiststrukturen in einem Sauerstoff-RIE-Plasma (RIE = Reactive Ion Etching) in die a-C : H- bzw. a-C : H(F)-Schicht. Die Polyethylen-artige Schicht weist eine sehr hohe Alkalibeständigkeit auf, so daß im folgenden Naßätzschritt (20% KOH, 60°C, 60 min) alle Bereiche, die durch den strukturierten amorphen Kohlenstoff abgedeckt wurden, geschützt sind. Nach der Naßätzung kann die a-C : H- bzw. a-C : H(F)-Schutzschicht in einem Sauerstoffplasma (Verascher) problemlos entfernt werden, ohne daß Metall-, Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-Schichten der CMOS-Schaltungen angegriffen werden.

Beispiel 3

Abscheidung einer a-C- bzw. a-C : N-Sputterschicht

Ein CMOS-Schaltungen aufweisendes Silizium-Substrat wird mittels eines Kohlenstofftargets ganzflächig mit einer ca. 300 nm dicken a-C- oder a-C : N-Sputterschicht versehen. Dazu wird eine Sputteranlage (ZS/Leybold) verwendet, wobei zuerst mit einem Argonplasma (25 sccm, 0,002 mbar, 500 W RF-Leistung, 180 s) gereinigt und dann die a-C- bzw. a-C : N-Schicht aus einem Argon- bzw. Argon/Stickstoff-Plasma (35 sccm Ar bzw. 30 sccm Ar und 5 sccm N₂, 0,004 mbar, 500 W DC-Leistung, ca. 1500 s) aufgesputtert wird. Nachfolgend wird das beschichtete Substrat mit einem kommerziellen positiven Photoresist, beispielsweise auf Novolakbasis, belackt; die Resistdicke sollte dabei mindestens das 4fache der a-C- bzw. a-C : N-Schichtdicke betragen. Die für das Naßätzen mit einer Alkalilösung vorgesehenen Bereiche werden mittels Photolithographie definiert, d. h. der Resist wird über eine Maske belichtet und dann entwickelt, wobei die zu schützenden CMOS-Schaltungen abgedeckt bleiben. Danach erfolgt eine Strukturübertragung der verbliebenen Resiststrukturen in einem Sauerstoff-RIE-Plasma (RIE = Reactive Ion Etching) in die a-C- bzw. a-C : N-Schicht. Diese Schicht weist eine sehr hohe Alkalibeständigkeit auf, so daß im folgenden Naßätzschritt (20% KOH, 60°C, 60 min) alle Bereiche, die durch den strukturierten amorphen Kohlenstoff abgedeckt wurden, geschützt sind. Nach der Naßätzung kann die a-C- bzw. a-C : N-Schicht in einem Sauerstoffplasma (Verascher) problemlos entfernt werden, ohne daß Metall-, Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-Schichten der CMOS-Schaltungen angegriffen werden.

Patentansprüche

1. CMOS-kompatible Schutzschicht für die Mikrostrukturtechnik, erhältlich durch Plasmaabscheidung einer kohlenstoffhaltigen Schicht oder durch Plasmabehandlung einer Photoresistschicht.
2. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke von 100 bis 2000 nm aufweist.
3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Photoresist ein Resist auf Novolak-Basis ist.
4. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Photoresistschicht mit einem Halogenkohlenwasserstoff-haltigen Plasma behandelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma ein Schwefelhalogenid enthält.
6. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem Kohlenwasserstoff-Plasma auf einem Substrat eine Schicht aus amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff abgeschieden wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma einen Halogenkohlenwasserstoff enthält, insbesondere einen Fluorkohlenwasserstoff.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Halogenkohlenwasserstoffs im Plasma bis zu 50 Vol.-% beträgt.
9. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat mit einer Sputter-Schicht aus amorphem Kohlenstoff, amorphem wasserstoffhaltigem Kohlenstoff oder amorphem stickstoffhaltigem Kohlenstoff beschichtet wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- Leerseite -